

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-121273

(43)Date of publication of application : 18.05.1993

(51)Int.Cl.

H01G 9/02

(21)Application number : 03-308495

(71)Applicant : ELNA CO LTD
ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 28.10.1991

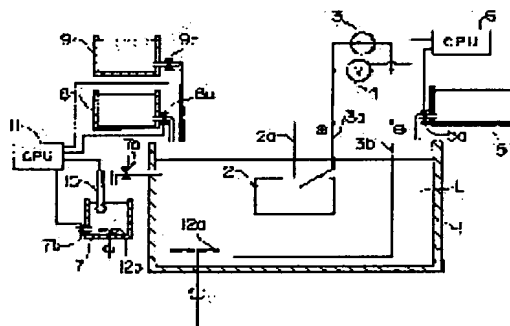
(72)Inventor : MATSUMOTO SHINJI
HITOSUGI KENICHI
OKUBO SATORU
KAZUHARA MANABU

(54) MANUFACTURE OF SOLID ELECTROLYTE CAPACITOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To enable repetitive use of an electrolytic polymerization solution and to improve the failure rate of products by keeping almost constant pH values of an electrolytic polymerization solution used to form an electrolytic polymer film by electrolytic polymerization and its monomer concentration.

CONSTITUTION: The following are provided: a pH electrode 10 which measures pH of an electrolytic polymerization solution L, a voltmeter 4 which measures polymerization voltage applied on an anode foil 2 during electrolytic polymerization, a monomer replenishment tank 5 which replenishes the electrolytic polymerization solution L with its monomer, pH adjustment liquid supply tanks 8, 9 which supply the solution L with an acid or an alkali pH adjustment liquid, and central arithmetic processing means (CPU) 6, 11. On the basis of detection signal from the pH electrode 10 and the voltmeter 4, monomer and pH adjustment liquid respectively in suitable amounts are supplied from the monomer replenishment tank 5 and the pH adjustment liquid supply tanks 8, 9 to form an electrolytic polymerization film under control of pH and monomer concentration of the electrolytic polymerization solution L.



[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミニウムの陽極箔に導電性高分子物質からなる固体電解質を形成するにあたって、化学酸化重合法により化学酸化重合膜を形成し、次に電解重合液中に浸漬し電解重合法により同化学酸化重合膜上に電解重合膜を形成するようにした固体電解コンデンサの製造方法において、上記電解重合液のpHを測定するpH測定手段と、電解重合時に上記陽極箔に対して印加される重合電圧を測定する重合電圧測定手段と、上記電解重合液にそのモノマーを補給するモノマー補給手段と、同電解重合液に酸またはアルカリのpH調整液を供給するpH調整液供給手段と、中央演算処理手段（CPU）とを備え、上記pH測定手段および上記重合電圧測定手段からの検出信号に基づいて同CPUにより上記モノマー補給手段と上記pH調整液供給手段を制御して、上記電解重合液のpHとモノマー濃度を制御しながら電解重合膜を形成するようにしたことを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は固体電解コンデンサの製造方法に関し、さらに詳しく言えば、導電性高分子物質からなる固体電解質を備えた固体電解コンデンサの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 アルミニウムの陽極箔に導電性高分子物質（ポリピロールやポリチオフェンなどの複素環式化合物）からなる固体電解質を形成するには、化学酸化重合と電解重合の2段階の工程を行なうようにしている。

【0003】 ポリピロールを例にとりて説明すると、まず、アルミニウムからなる陽極箔に陽極端子としてのタブ端子を溶接もしくははかしめにより取り付け、ピロールモノマー溶液中に浸漬する。次に、酸化剤を含む溶液中に浸漬し、陽極箔の表面（誘電体酸化被膜）に化学酸化重合膜を形成する。

【0004】 しかる後、ピロールを主剤とする電解重合液中に浸漬し、給電端子を例えば陽極端子に接触させて箔表面に給電する。この場合、給電端子がプラス、電解重合液の容器側がマイナスとされる。所定時間の通電により、化学酸化重合膜上に電解重合膜が形成される。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、電解重合液には水の溶媒中にピロールを例えば0.2mol/l（リットル）、支持電解質としてのアルキルナフタレンスルホン酸ナトリウムを0.2mol/l程度混合したものが用いられるが、数ロット連続して用いると、その組成が変化し、通常では5～6ロット目で電解重合膜の生成が不均一となり、特性不良が多発していた。

【0006】 そのため、従来では電解重合液の使用回数に限度を定め、その入れ替えを行なって製品特性の安定

2

化を図っているが、電解重合液は高価であるため、コスト的に好ましくない。また、その都度作業の中断を余儀なくされるため、生産性の面でも問題とされていた。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、電解重合液の組成変化をpHおよび重合電圧により知ることができることに着目してなされたもので、その構成上の特徴は、アルミニウムの陽極箔に導電性高分子物質からなる固体電解質を形成するにあたって、化学酸化重合法により化学酸化重合膜を形成し、次に電解重合液中に浸漬し電解重合法により同化学酸化重合膜上に電解重合膜を形成するようにした固体電解コンデンサの製造方法において、上記電解重合液のpHを測定するpH測定手段と、電解重合時に上記陽極箔に対して印加される重合電圧を測定する重合電圧測定手段と、上記電解重合液にそのモノマーを補給するモノマー補給手段と、同電解重合液に酸またはアルカリのpH調整液を供給するpH調整液供給手段と、中央処理制御手段（CPU）とを備え、上記pH測定手段および上記重合電圧測定手段からの検出信号に基づいて同CPUにより上記モノマー補給手段と上記pH調整液供給手段を制御して、上記電解重合液のpHとモノマー濃度を制御しながら電解重合膜を形成するようにしたことにある。

【0008】 本発明において、電解重合液はモノマーと支持電解質と溶媒からなる。モノマーには、ピロール、チオフェン、フランなどの複素環式化合物が用いられる。その濃度は、0.01～5.0mol/l好ましくは0.05～3.0mol/lが良い。

【0009】 支持電解質には、P-トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸などのスルホン酸、安息香酸、アジピン酸、シュウ酸、フタル酸などのカルボン酸、フェニルリン酸、ナフチルリン酸などのリン酸、フェニルホウ酸などのホウ酸が単独であるいは混合して用いられるが、その濃度は0.01～5.0mol/l好ましくは0.05～3.0mol/lが良い。

【0010】 溶媒には、水、エタノール、プロパノールなどのプロトン性溶媒とアセトニトリル、プロピレンカーボネイト、N、N-ジメチルホルムアミドなどの非プロトン性溶媒が単独であるいは混合して用いられる。溶媒の種類は支持電解質により適宜選択される。

【0011】

【作用】 電解重合に際して、支持電解質として用いられる、例えばアルキルナフタレンスルホン酸ナトリウムの内のアルキルナフタレンスルホン酸は電解重合膜の生成に取り込まれるため、ナトリウムのみが電解重合液中に残される。したがって、例えば新液のpHが7であったとしても、電解重合による使用を重ねるごとにそのpHは9.5, 10.3, 10.8と上昇する。

【0012】 また、重合電圧については、図2のピロ-

3

ル濃度と重合電圧の関連グラフに示されているように、ピロール濃度の低下に伴って、重合電圧が高くなる傾向を示す。

【0013】本発明においては、これらの知見に基づき、pH測定手段にて電解重合液のpHを監視し、また、重合電圧測定手段にて陽極箔に印加される重合電圧を測定し、それらの値に基づいて適宜電解重合液にそのモノマーを補給するとともに、pH調整液を供給して、同電解重合液の組成を常に所定の範囲に保持するようにしている。

【0014】本発明においては、上記電解重合液のpHを7.0～11.0の範囲に、より好ましくは7.0～8.5の範囲に保ち、また、モノマー濃度を0.01～5.0mol/lに保ちながら、電解重合膜を形成する。

【0015】

【実施例】図1には本発明を実施する上で用いられる装置の一例が示されている。これによると、同装置は所定容積の電解重合槽1を備えている。この実施例では、同電解重合槽1内には、水を溶媒として、その中にピロールを0.2mol/lと、支持電解質としてのアルキルナフタレンスルホン酸ナトリウムを0.2mol/lとを混合した電解重合液Lが入れられている。

【0016】この装置は、電解重合槽1内において陽極箔2に対して重合電圧を印加するための定電流の重合用電源3のほかに、その印加電圧を測定する電圧計4を有している。また、電解重合槽1内にピロールを補給するための補給槽5を備えている。

【0017】この場合、電圧計4にて測定された電圧信号は第1の中央演算処理手段(CPU)6に与えられ、同CPU6はその電圧信号に基づいて補給槽5の制御弁5aを開閉する。

【0018】また、この電解重合槽1にはpH測定槽7、酸(例えば、アルキルナフタレンスルホン酸)が貯蔵される酸槽8およびアルカリ液(例えば、アンモニア)が貯蔵される塩基槽9が付設されている。

【0019】pH測定槽7には制御弁7aを介して電解重合槽1内の電解重合液Lが供給され、その電解重合液LのpHがpH電極10によって検出される。なお、この実施例とは異なり、pH測定槽7を省略してpH電極10を直接電解重合槽1内に設けても良い。

【0020】pH電極10にて検出されたpH検出信号は、第2の中央演算処理手段(CPU)11に入力され、同CPU11はそのpH検出信号に基づいて酸槽8および塩基槽9の制御弁8a、9aを開閉する。また、この第2のCPU11は、上記制御弁7aおよびpH測定槽7の排出弁7bの開閉をも制御する。

【0021】なお、電解重合槽1とpH測定槽7内には、その槽内の電解重合液を攪拌して均一化する攪拌翼12a、12bがそれぞれ設けられている。

4

【0022】電解重合膜を形成するには、前工程において化学酸化重合法により化学酸化重合膜が形成された陽極箔2を電解重合液L内に浸漬する。図1では1枚の箔しか示されていないが、実際には数10枚の箔がそれに取り付けられている陽極端子2aを介して図示しないフープ材に吊下げられた状態で、1ロットとして処理される。

【0023】陽極箔2に対して重合用電源3のプラス側給電端子3aを接触させる。なお、同重合用電源3のマイナス側給電端子3bは電解重合液L内に浸漬されている。

【0024】この給電端子3a、3bを介して所定時間通電することにより、陽極箔2の化学酸化重合膜上に電解重合膜が形成されるのであるが、その重合電圧が電圧計4によって読み取られ、その電圧検出信号が第1のCPU6に入力される。

【0025】第1のCPU6は同電圧検出信号の変化により、ピロールの減少度合いを感知し、予め定められている基準値以下になった時点で制御弁5aを開き、補給槽5から適量(例えば、0.03mol/l程度)のピロールを電解重合液Lに供給する。

【0026】これと並行して、第2のCPU11により制御弁7aが一定時間ごとに開かれ、pH測定槽7に電解重合液Lのサンプルが取り込まれる。pH電極10により、同サンプルのpH値が測定され、そのpH測定信号が第2のCPU11に与えられる。なおpH測定後、同サンプルは排出弁7bを介して廃棄される。

【0027】第2のCPU11はそのpH測定信号により、電解重合液Lが酸性となっている場合には、制御弁9aを開いて塩基槽9より適量のアルカリ液を電解重合槽1に供給する。他方、電解重合液Lが塩基性となっている場合には、制御弁8aを開いて酸槽8より適量の酸を電解重合槽1に供給する。

【0028】このようにして、電解重合液Lのピロール濃度とpH値がほぼ一定に保たれ、製品の特性不良率が大幅に改善される。また、高価な電解重合液Lを殆ど廃棄することなく、その有効活用が図れる。

【0029】上記実施例では第1のCPU6でピロールの補給管理を行ない、第2のCPU11でpH管理を行なうようにしているが、これは一例であって、その双方の管理を同一のCPUによって行なわせることも可能である。

【0030】表1に、液管理を行なわない場合の従来例と、本発明にしたがって液管理を行なった実施例について、1ロットを50個(陽極箔50枚)として、その重合電圧の変化状態、漏れ電流の平均値(μA)、等価直列抵抗の平均値($ESR; \Omega$)および不良率を比較対照して示す。なお、この比較に用いられた製品は従来例、実施例ともに定格10V4.7 μF のアルミニウム固体電解コンデンサであった。

【0031】

【表1】

ロット番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
従重合電圧(V)	2.3	+0.1	+0.2	+0.3	+0.4	+1.2	+2.5	+4.4	-	-
来漏れ電流(μ A)	0.012	0.018	0.023	0.021	0.215	3.516	14.38	30.36	-	-
例等価直列抵抗(Ω)	0.053	0.056	0.061	0.052	0.063	0.068	0.120	0.425	-	-
不良率	1/50	0/50	1/50	0/50	5/50	10/50	45/50	50/50	-	-
実重合電圧(V)	2.4	-	-	-	+0.1	+0.1	-	+0.1	-	+0.1
施漏れ電流(μ A)	0.018	0.014	0.020	0.023	0.018	0.026	0.014	0.020	0.016	0.018
例等価直列抵抗(Ω)	0.052	0.050	0.056	0.053	0.061	0.052	0.056	0.054	0.062	0.057
不良率	0/50	0/50	1/50	0/50	1/50	0/50	0/50	1/50	0/50	0/50

【0032】なお、この表1において、重合電圧は初回ロットにのみその印加電圧を記入し、それ以降のロットについては、同印加電圧を基準としてその増減分の電圧値を記入している。また、不良率については、分母が1

ロットの製品数で、分子が不良品数を示している。

【0033】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、pH測定手段と重合電圧測定手段を用いて、電解重合液

のpH値とそのモノマー濃度をほぼ一定に管理するようにしたことにより、その電解重合液の繰り返し使用が可能になるとともに、製品の不良率も改善される、などの効果が奏される。

【図面の簡単な説明】

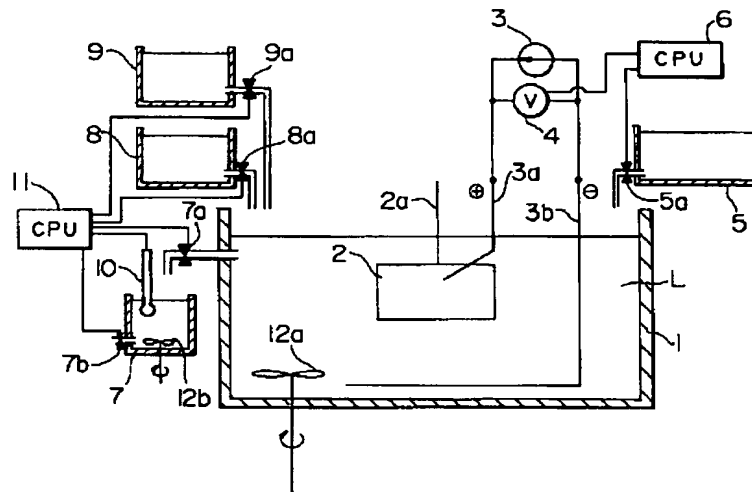
【図1】本発明を実施する上で用いられる装置の一例を示した模式図。

【図2】ピロール濃度と重合電圧の関連を示したグラフ。

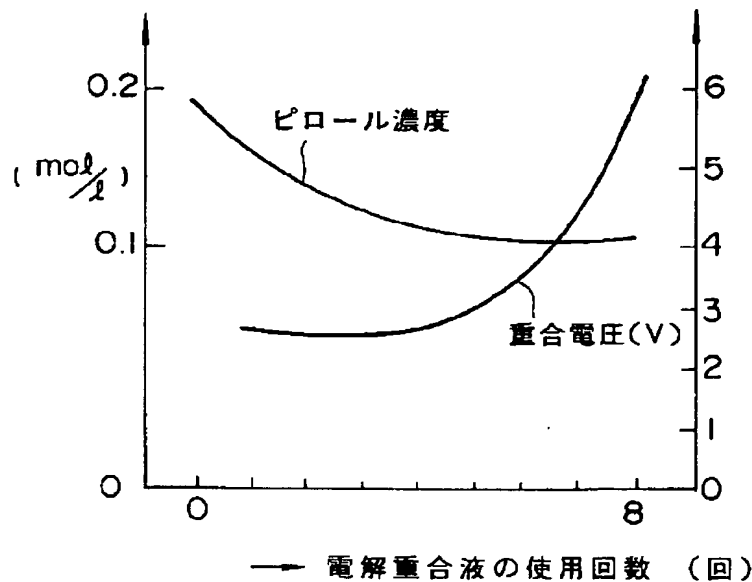
【符号の説明】

- 1 電解重合槽
- 2 陽極箔
- 3 重合用電源
- 4 電圧計
- 5 補給槽
- 6, 11 CPU
- 7 pH測定槽
- 8 酸槽
- 9 塩基槽
- 10 10 pH電極

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 大久保 哲
神奈川県藤沢市辻堂新町2丁目2番1号
エルナー株式会社内

(72)発明者 数原 学
神奈川県藤沢市辻堂新町2丁目2番1号
エルナー株式会社内